

RECUPERAÇÃO DOS METAIS DOS CEMENTOS

PENCHEL JR, S.A.¹, TAKAYAMA FILHO, T.², DIAS, M.J.³, MELLO, L.S.⁴

¹Votorantim Metais Zinco. sergio.penchel@vmetais.com.br

²Votorantim Metais Zinco. ttakayama@vmetais.com.br

³Votorantim Metais Zinco. maria.dias.md1@vmetais.com.br

⁴Votorantim Metais Zinco. livia.mello@vmetais.com.br

RESUMO

O cimento de Juiz de Fora e Três Marias, composto basicamente por Zn, Cu, Cd, Co, Pb e Tl, é gerado na hidrometalurgia do Zn na etapa de purificação da solução neutra concentrada que em seguida, é destinada a eletrólise para produção de zinco eletrolítico. Atualmente em Juiz de Fora, todo material gerado é destinado a uma área específica da hidrometalurgia para seu tratamento e recuperação de Zn e Cd. Os demais metais são destinados à barragem de rejeitos. Na planta de Três Marias não existe área específica para tratamento desse material, e dessa forma, todo ele é estocado em depósito especial. O objetivo desse estudo é avaliar e propor uma rota alternativa de processo que permita uma maior recuperação de metais e uma redução da geração de resíduos enviados para as barragens de uma forma economicamente viável.

PALAVRAS-CHAVE: rendimento; reciclagem; recuperação; resíduos, sustentabilidade.

ABSTRACT

The cements of Juiz de Fora and Três Marias, basically is composed by Zn, Cu, Cd, Co, Pb and Tl, the elements are generated in hydrometallurgical Zn in step purification of concentrated neutral solution which is then designed to produce electrolysis zinc electrolyte. Currently in Juiz de Fora all generated material is treated in a specific area of hydrometallurgical plant, to recovery Zn and Cd. Other metals are disposed in dam. There is no specific area for treatment of this material at Três Marias plant and all of one is sending to special storage. The aim of this study is to evaluate and propose an alternative route of process that allows increasing metals recovery and reducing waste reduce waste generation in economical way.

KEYWORDS: yield; recycling; recovery; waste; sustainability.

1. INTRODUÇÃO

Durante a lixiviação do ustulado (material oxidado) não só o Zn mais outros elementos também entram em solução. O sucesso ou não da eletrólise da solução de Sulfato de Zinco vai depender do grau de pureza da solução, ou seja, vai depender da purificação. [1] Elementos como Arsênio, Antimônio, Telúrio, Germânio e outros são purificados durante a precipitação do Hidróxido Férrico (purificação férrica) na etapa de lixiviação neutra.

Mas elementos tais como Ni, Co, Cu e Cd não são, e para isto, existe uma etapa no processo com este objetivo. Este processo de purificação é conhecido como cementação e consiste em precipitar ou cementar um metal em solução através da adição de outro metal mais eletronegativo conforme a reação abaixo:

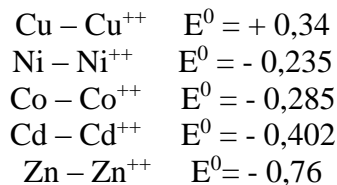


Onde I = Impureza na solução = Cu, Cd, Ni, Co, etc.

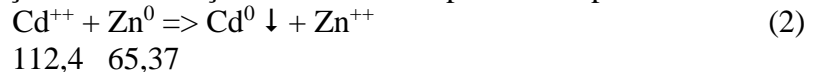
Me = Metal que no nosso caso é o Zinco Metálico (Pó de Zinco)

A cementação da impureza representada por I através do metal (Me^0) só será possível se $EI^0 > EM^0$ e será tanto maior quanto maior for a diferença ($EI^0 - EM^0$). [2]

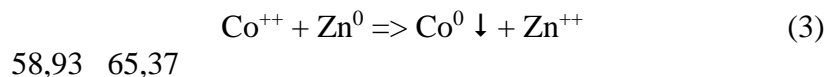
Série eletroquímica de tensões:



Os valores acima mostram que o zinco sendo mais eletronegativo poderá ser usado para cementar o cobre, cádmio, cobalto e níquel. A reação de cementação do cádmio é representada por:



ou seja, são necessários 65,37 kg de zinco para cementar 112,40 kg de Cádmio. Já para Cobalto temos:



São necessários 65,37 kg de zinco para cementar 58,93 kg de Cobalto. Entretanto o que se verifica na prática é que grandes quantidades em excesso são adicionadas para obter a cementação do Co, Cd, Ni, e em proporções menores o Cobre. Isto em parte pode ser explicado, devido à diferença de eletronegatividade. Quanto maior a diferença ($EI^0 - EM^0$) menor será o consumo do metal para precipitar a impureza.

Outros fatores, tão importantes quanto à eletronegatividade são:

- A temperatura na qual se dá a cementação.
- O pH da solução.
- A granulometria do pó de zinco.
- A velocidade (RPM) e eficiência de agitação.
- A concentração dos elementos denominados ativadores que são o cobre e antimônio.
- O tempo de residência.
- A presença de elementos que abaixam a sobretensão de hidrogênio que notadamente podemos citar o Germânio.

Todo o material gerado no processo de purificação é denominado cimento, que em Juiz de Fora e Três Marias é composto basicamente por Zn, Cu, Cd, Co, Pb e Tl.

2. TRATAMENTO ATUAL DE CEMENTOS EM JUIZ DE FORA

O cimento gerado é processado inicialmente nos tanques 1405 e 1406. Nessa etapa o material é lixiviado em pH=2,5 a 90°C e são adicionados: Pó de zinco, Tartarato e Bióxido de Manganês para precipitação do Cu, Tl e Ni. Na sequência a polpa gerada é destinada a um filtro prensa sendo que a torta removida é a esponja de Cu/Ni. O filtrado é enviado para o tanque 1409, nesse tanque adiciona-se BaCO₃ para a precipitação do chumbo e a polpa gerada é filtrada em outro filtro prensa, sendo que desse é extraída a torta chamada de esponja de chumbo. O filtrado nesse caso é direcionado para o tanque 1407 onde é feito um ajuste de pH.

A polpa do tanque 1407 é bombeada para um tanque de fundo cônico onde é feita a precipitação do cádmio através da adição de pó de Zn, sendo o licor transferido para o tanque 1408 via saída lateral do tanque. Em seguida, o precipitado de cádmio sofre uma lavagem ácida sendo a água de lavagem enviada para os tanques de lixiviação 1405 e 1406. O precipitado do fundo do tanque cônico é briquetado e enviado para a área de fusão de Cd.

No tanque 1408 é feita a precipitação do cobalto com pó de Zn e Sulfato de Cobre. Toda a polpa gerada é filtrada em um filtro prensa, sendo a torta chamada de esponja de cobalto e o filtrado retorna a hidrometalurgia. A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo descrito acima.

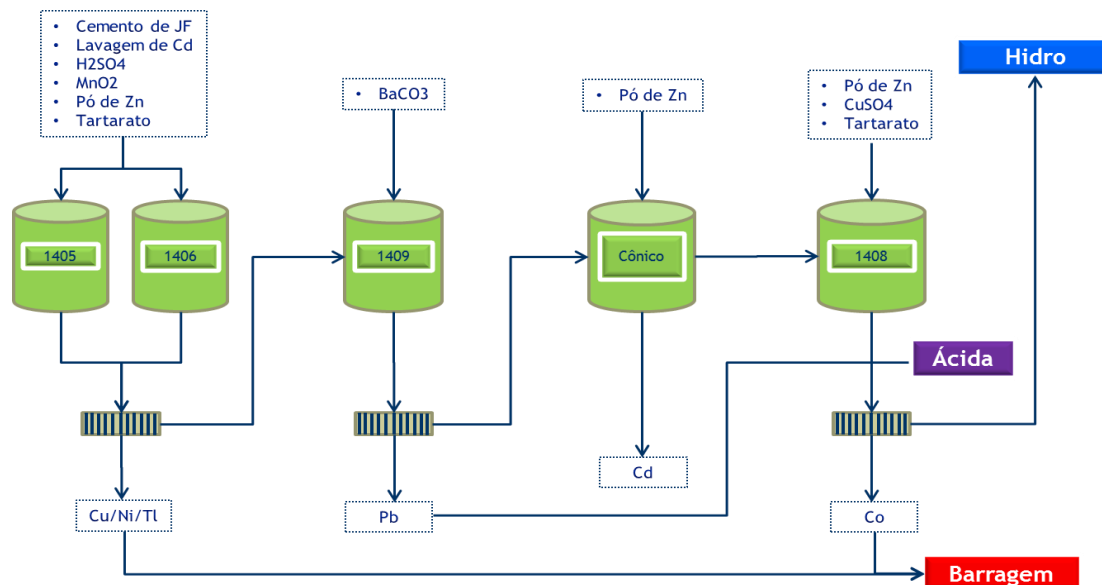


Figura 1. Planta de tratamento do cimento atual – Unidade Juiz de Fora.

3. ALTERNATIVAS ESTUDADAS

A princípio foi avaliada pela Votorantim Metais (VM) a instalação de uma única planta para processamento dos cimentos de JF e TM. Por uma questão de logística e também por Juiz de Fora já possuir uma planta de tratamento de cimentos, tomou-se a decisão de ampliar a capacidade de processamento da unidade transferindo o resíduo de Três Marias para processamento em Juiz de Fora.

Os principais direcionadores estratégicos que nortearam o desenvolvimento deste processo estão relacionados a seguir:

- Maximizar a recuperação de metais com o mínimo investimento possível;

- Redução da geração de resíduos para corroborar com a meta de sustentabilidade de resíduo zero até 2020.

Várias alternativas de processo foram selecionadas e avaliadas como pode ser visto na Tabela II.

Tabela I. Rotas potenciais avaliadas pela equipe.

Rota	Vantagens	Desvantagens
Extração por solvente	Recuperação de uma maior variedade de metais Maior rendimento de recuperação de metais Alta pureza dos metais recuperados	CAPEX muito elevado (MMR\$ 50) Pequeno aproveitamento dos ativos atuais da unidade de cimentos
Lixiviação ácida forte	Recuperação do Cu do cimento de Juiz de Fora Baixo CAPEX Aproveitamento de ativos da unidade de tratamento de cimentos atual. Pequena necessidade de espaço físico	Contaminação de Cd ainda significativa (1%), podendo contaminar o CuSO ₄ Impossibilidade de processamento do cimento de TM Aumento significativo (14x) do consumo de Na ₂ CO ₃
Lixiviação Oxidante + Extração por Solvente + Eletrólise	Alta pureza do Cd e do Cu recuperados	Grande necessidade de espaço físico para a instalação de novos equipamentos. Pequeno aproveitamento dos ativos atuais da unidade de cimentos. CAPEX elevado em relação às outras alternativas
Lixiviação do cimento de TM + Cementação do material de JF + Lavagem ácida	Cimento de Cu melhor ou igual ao material do descobreado Baixo CAPEX Aproveitamento de ativos da unidade de tratamento de cimentos atual. Pequena necessidade de espaço físico	

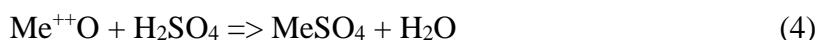
Levando em consideração a premissa inicial de baixo investimento e aproveitamento dos ativos existentes na planta atual, após testes de bancada e escala piloto, a rota mais promissora a ser desenvolvida em escala industrial seria a: Lixiviação do cimento de TM gerado + Cementação com cimento JF + Lavagem Ácida.

4. RESULTADOS

4.1. Testes em escala piloto – rota escolhida

O teste de lixiviação em escala piloto consistiu na entrada de 9000 g do cimento de JF, 6000 g do cimento de TM, 4 litros da solução do tanque pulmão e 90 litros da solução da lavagem do descobreado que ocorreu a 90°C-95°C com 4 horas de residência. O processo tem início com a

lixiviação do material de TM, que estará em sua maior parte oxidado e deverá ser lixiviado em pH = 1,1 e temperatura de 90°C.



Na sequência o cimento de JF é adicionado em etapas. O material de JF possui excesso de Zinco utilizado na primeira purificação, esse Zn irá cementar preferencialmente o Cu (elemento mais eletropositivo) contido na solução. Esse cobre vem do material de TM, das soluções do beneficiamento de Cu e do tanque pulmão. Caso haja excesso de pó de Zn deverá ocorrer a cementação de outras impurezas, principalmente o Cd (apesar de mais eletronegativo não necessita de ativadores para a cementação como o Ni e Co).

Todo o Cobre do cimento de JF deverá estar na forma metálica e não irá lixiviar se incorporando ao cimento de Cobre, bem como o Cobre que não está oxidado no cimento de TM. Caso não haja pó de Zn suficiente para cementar todo Cobre, será adicionado mais pó de Zn aos tanques até que a solução mude sua coloração de azul para rosa. A figura 2 apresenta a lixiviação e a evolução da cementação do Cu no teste de bancada realizado.

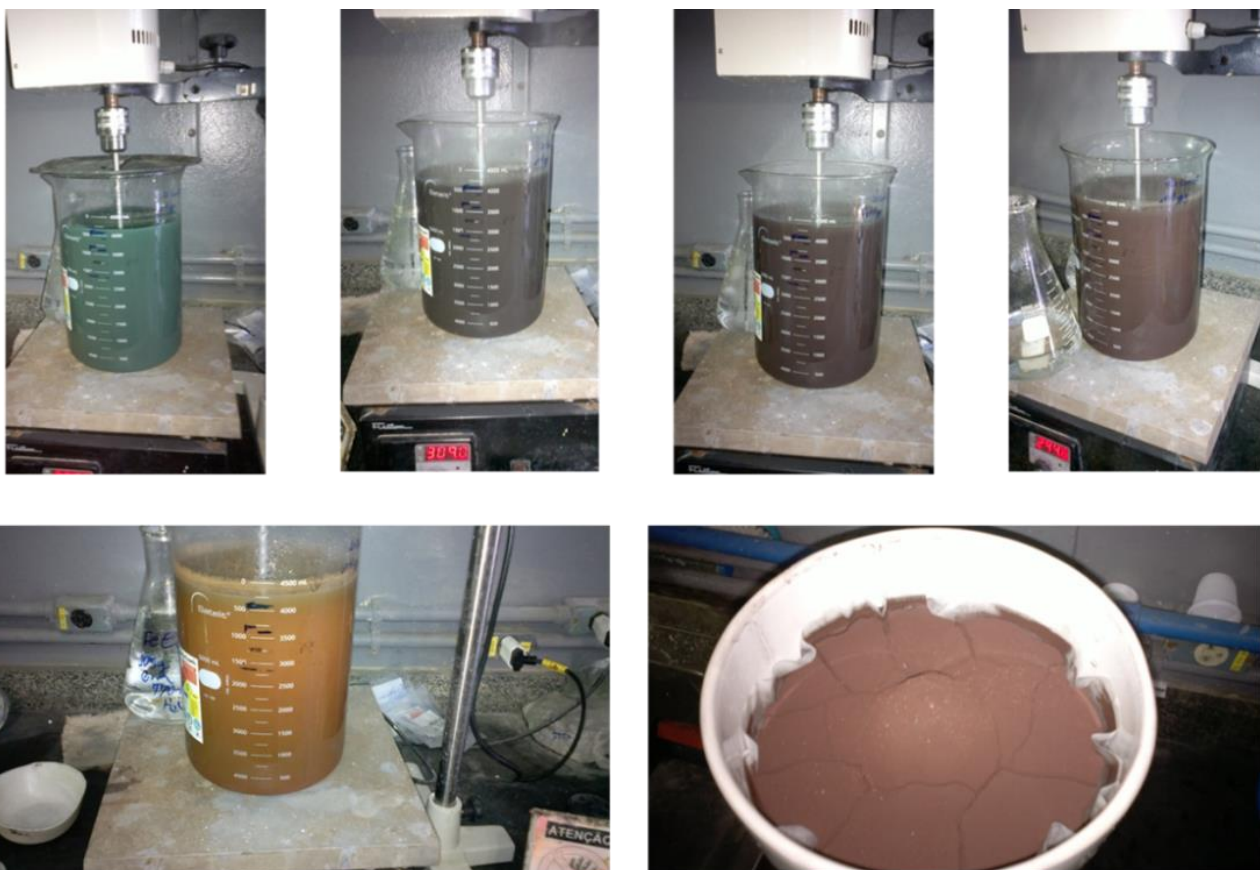


Figura 2. Lixiviação e Cementação do Cobre.

Segue abaixo os resultados do teste piloto:

Tabela II. Entradas e Saídas do teste em escala piloto.

Entrada	Cimento JF 60%	Cimento TM 40%	Solução Tanque Pulmão	Solução Lavagem Descobreado	Saída	Cimento de Cu M= 4269 g	Solução Tanque Pulmão V=111 l
Cd	5,43 %	6,8 %	1,02 g/L	0,72 g/L	Cd	1,85 %	7,12 g/L
Cu	2,23 %	13,97 %	61 g/L	10,43 g/L	Cu	70,2 %	0,0092 g/L
Co	0,17 %	0,36 %	0,03 g/L	0,0045 g/L	Co	0,12 %	0,2895 g/L
Ni	0,03 %	0,15 %	0,0066 g/L	0,006 g/L	Ni	0,3 %	0,0425 g/L
Zn	62,0 %	25,94 %	8,7 g/L	19,1 g/L	Zn	5,41 %	67,3 g/L
Pb	0,36 %	1,86 %	0,01 g/L	0,0091 g/L	Pb	4,04 %	0,0143 g/L
Tl	0,01 %	0,01 %	0,002 g/L	0,001 g/L	Tl	0,0 %	0,0092 g/L
H ₂ O	15,0 %	19,0 %			H ₂ O	33,0 %	

Os resultados do teste piloto (Tabela II) apresentam um material com teor de Cobre já suficiente para utilização na planta de CuSO₄ e na maioria das vezes melhor que o cimento gerado na etapa do descobreado (etapa de remoção de Cu para a produção de CuSO₄), porém o teor de Cd ainda é elevado. Para redução do teor de Cd, foi incorporada ao processo uma etapa de lavagem ácida. Lavagens ácidas durante tempos superiores há 7 horas em temperaturas em torno de 70°C tendem a redissolver o Cd resultado do teste piloto:

Tabela III. Entradas e Saídas da Lavagem Ácida.

Entrada	Cimento de Cu M= 500 g	Saída	Cimento de Cu M= 416,5 g	Solução Tanque Pulmão V=3,7 l
Cd	1,85 %	Cd	0,73 %	1,14 g/L
Cu	70,2 %	Cu	81,26 %	0,53 g/L
Co	0,12 %	Co	0,03 %	0,09 g/L
Ni	0,3 %	Ni	0,305 %	0,24 g/L
Zn	5,41 %	Zn	0,64 %	4,3 g/L
Pb	4,04 %	Pb	4,84 %	0 g/L
Tl	0,0 %	Tl	0,0 %	0 g/L
H ₂ O	33,0 %	H ₂ O	31,0 %	

Os resultados obtidos (Tabela III) apresentam um material com teor ainda maior de Cobre e teor de Cd dentro das especificações requeridas.

5. NOVA ROTA

A rota selecionada encontra-se ilustrada na Figura 3 e os itens circulados em vermelho são os novos equipamentos que precisam ser instalados na planta.

A título de informação, a recuperação do Pb e do Co, apesar de terem se mostrado possíveis no decorrer do projeto, não se mostraram viáveis economicamente, e por isso foram desconsideradas no projeto.

6. DISCUSSÕES

O processo de purificação é comum a maioria dos smelters de produção de Zn, e dessa forma a geração de cimentos também, sendo que grande parte dessas plantas não recuperam os metais contidos nesses resíduos, principalmente devido a relativa baixa escala de geração.

O processo apresentado é uma alternativa interessante tanto do ponto de vista econômico, quanto do ponto de vista de sustentabilidade, uma vez que gera valor através da venda dos metais ou maximização do rendimento de Zn, e reduz sensivelmente a geração de resíduos, e poderia ser aplicado por qualquer smelter com processo semelhante.

7. CONCLUSÕES

A rota desenvolvida não apresenta grandes inovações tecnológicas, mas atinge o seu objetivo de adequar de forma simples a planta de tratamento de cimentos de Juiz de Fora para tratar os cimentos das unidades de Juiz de Fora e Três Marias juntos, recuperando de forma satisfatória Zn, Cd e Cu.

O processo escolhido acontece basicamente em tanques e filtros, que são equipamentos bastante comuns ao processo hidrometalúrgico do Zn, o que levará a uma maior facilidade de implantação e treinamento da equipe operacional.

Os equipamentos da planta atual foram totalmente aproveitados, o que levou a uma considerável redução do CAPEX envolvido, ajudando ainda mais na viabilização do projeto.

Além dos cimentos já citados, a rota escolhida tem a capacidade e possibilidade de tratamento de outros resíduos de Cu e Zn na mesma unidade.

8 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos gerentes gerais Adelson Dias de Sousa – Tecnologia, Eugênio Hermont da Silva – Unidade de JF e Fernando Rezende Duarte – Sistema TM. Além disso, agradecemos também a toda área da hidrometalurgia e processo das duas unidades pelo apoio na realização do projeto.

9. REFERÊNCIAS

OSSEO-ASARE, K., MILLER, J. D – Hydrometallurgy Research, Development and Plant Practice – Conference Proceedings – The Metallurgical Society of AIME -1982.

HABASHI, F., Hydrometallurgy. 2. ed., Quebec City, 1999, p 201-375.